

## 論文の内容の要旨

申請者 福島 浩晃

### 論文題目

ラマン分光法による酸化物結晶の構造及び欠陥の評価に関する研究

近年、電子機器に内蔵されている電子デバイスの更なる小型化・高性能化が求められているが、この要求に応えるために電子デバイスの作製技術の改善及び、電子デバイスで使用されている電子材料そのものの物性向上のための研究が精力的に行われている。電子材料の結晶構造(晶系、配向、欠陥)はデバイスの特性に影響を与える大きな要因であるので、材料開発においては、電子材料の特性向上のために配向制御と不純物・欠陥の低減などの結晶性の向上(高品質化)が図られる。このため、結晶配向や欠陥の評価をすることは、材料の特性を理解しデバイスの特性を向上するために不可欠である。デバイスを評価においてはデバイスの小型化・高集積化に伴い、高空間分解能、非破壊・非接触での評価方法求められている。そこで、デバイス材料の評価方法としてラマン分光法に着目した。ラマン分光法は結晶の対称性や局所的な変化に敏感で、構造評価手法として高いポテンシャルを持っており、ラマンスペクトルを解析することで、組成、配向、結晶構造、結晶の完全性(欠陥)など、多くの情報が得られる。ラマン分光法はプローブとしてレーザーを用いる非破壊、非接触の評価方法であり、空気中での測定が可能、サンプルの前処理が不要、無電極測定が可能、測定時間が短いなど簡便に測定出来るという利点がある。また、顕微ラマン分光法を用いることで $\sim 1 \mu\text{m}$ 程度の微細領域の測定・評価が可能(高空間分解能)といった利点もある。

デバイスに用いられる材料の形状は従来のバルク形状から、小型化・集積化を容易にできる薄膜形状に変化しているが、製膜においての問題点として、同一組成の膜でも特性は装置に大きく依存することが挙げられる。そのため、物質において統一的な製膜法の明示は難しいといった課題がある。チタン酸ジルコン酸鉛( $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ )は、正方晶と菱面体晶の相境界近傍で大きな圧電定数を持つが、正方晶と菱面体晶の構造の違いが非常に小さいことから、製膜における結晶配向や晶系の解析の問題となっている。

酸化物において酸素は蒸気圧が低いため抜けやすく、酸素欠陥が起こり易い。酸化亜鉛( $\text{ZnO}$ )は青色発光ダイオードとしての応用が期待されているが、結晶中の欠陥がドナーとして働き  $p$  型の特性を得ることが難しいことが課題となっている。また、チタン酸バリウム( $\text{BaTiO}_3$ )では、デバイスの薄膜化・小型化により、バルクでは無視できた欠陥が特性に影響を与えるようになってきた。このため、結晶の欠陥構造を評価することが求められている。

本研究では、既往の構造評価の問題点を克服すべく、マイクロの空間分解能で、デバイスとその材料の構造評価技術としてラマン分光法を確立させるため  $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  の晶系・配向及び、 $\text{ZnO}$  と  $\text{BaTiO}_3$  の酸素欠陥をラマン分光法を用いて評価した。

### I. 角度分解偏光ラマン分光法を用いた $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ の構造評価

ラマン散乱光は、格子振動による分極の変化に由来する散乱光である。そのため、ラマン散乱光を解析することにより、格子振動の対称性を特定し、結晶の方位や対称性についての情報を得ることが出来る。ラマン散乱光の強度は、結晶の対称性から求まるラマンテンソルと、入射光・散乱光の偏光方向から計算で求まる。 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  の晶系と配向の判別を目標として、晶系と配向の異なる  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  のラマン散乱強度の入射・散乱光の偏光角度依存性を調べ、その結果を基に晶系が不明な薄膜の晶系の評価を行った。入射光の偏光角度に対するラマン散乱強度の依存性が{001}配向の正方晶と菱面体晶では、異なることを確認した。これより、X 線で評価が難しい{001}配向の正方晶と菱面体晶の晶系の判別ができた。

### II. 顕微ラマン分光法を用いた $\text{ZnO}$ の酸素欠陥評価

ラマン分光法を用いて  $\text{ZnO}$  中の酸素欠陥の評価を行った。還元熱処理して酸素欠陥を導入した  $\text{ZnO}$  単結晶及び粉末において、酸素イオンに由来する振動モード ( $E_2(\text{high})$ ) のラマンピークの変化を測定し、酸素欠陥量との相関を調べた。検出の難しい微量な酸素欠陥量 (~2%) において、酸素欠陥量に比例して  $E_2(\text{high})$  モードが低波数側にシフトし、強度が減少することを確認した。ラマン分光法を用いることで、 $\text{ZnO}$  中の微量な酸素欠陥量を評価が可能であると考えられる。

### III. 共鳴ラマン分光法を用いた $\text{BaTiO}_3$ の酸素欠陥評価

ラマン分光法を用いて  $\text{BaTiO}_3$  中の酸素欠陥の評価を行った。第一原理計算より酸素欠陥により新たな振動モード (additional mode) の出現が予想される。還元熱処理して酸素欠陥を導入した  $\text{BaTiO}_3$  単結晶及び粉末において、酸素欠陥に由来して新たに出現する additional mode のラマン強度を測定し、酸素欠陥量との相関を調べた。additional mode の強度は小さいため、共鳴効果を用いて additional mode のラマンスペクトルを増大させ、通常では測定が難しい微小なスペクトル変化を測定した。酸素欠陥量に比例して additional mode の強度が増大することを確認した。ラマン分光法を用いることで、 $\text{BaTiO}_3$  中の微量な酸素欠陥量を評価が可能であると考えられる。